

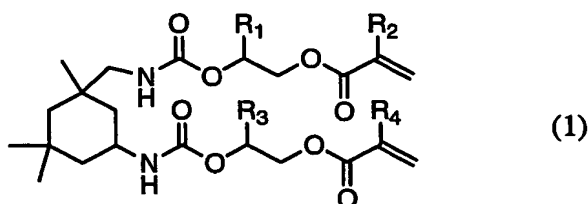


(57) 要約:

少なくとも下記 (A) ~ (C) をいずれも含有するメタクリル樹脂モノマー組成物

(A) メチルメタクリレート単量体、または／およびそのシラップ

(B) 一般式 (1) で表される化合物



[式中、R₁とR₃、および、R₂とR₄はそれぞれにおいて同時に水素原子または同時にメチル基を表す。]

(C) ラジカル開始剤

は、PMMA本来の高い透明性を損なうことなく、耐熱性、剛性、低吸水性、および、耐薬品性などの樹脂物性を向上させた架橋性メタクリル樹脂、および、該樹脂からなる透明部材、光学部材を提供することができる。

明 細 書

架橋性メタクリル樹脂組成物および透明部材

技術分野

本発明は、耐熱性や耐薬品性などが向上した透明部材に適した架橋性メタクリル樹脂組成物、より詳しくは、メチルメタクリレート（MMA）と特定の化合物を含有する樹脂組成物、およびその樹脂、並びに該樹脂からなる透明部材に関する。

背景技術

透明部材として広く用いられ、光および熱硬化樹脂、塗料、接着剤、インキなどの原料としても有用であるメタクリル樹脂（以下、PMMA）に代表されるメタクリル樹脂の利点は、透明性および耐候性に優れ、機械的物性とのバランスがよく、かつ、加工性がよいことにある。しかしながら、グレージング材、ディスプレイ部材（液晶ディスプレイ用導光板・拡散板、あるいは、プロジェクションディスプレイ用スクリーン板等）、照明カバーなどの照明器具部材、あるいは光学用レンズ等の部材として、メタクリル樹脂、あるいは、その代替樹脂の物性に対する要求も多様化してきており、例えば、耐熱性、剛性、耐薬品性などの改良が求められている。

従来から知られているPMMAの耐熱性向上技術としては、例えば、メタクリル酸メチル（以下、MMA）と α -メチルスチレンとの共重合樹脂（特許文献1）、MMAとスチレン、あるいは、 α -メチルスチレンおよび無水マレイン酸との共重合樹脂（特許文献2）、MMA、 α -メチルスチレン、および、マレイミドとの共重合樹脂（特許文献3）、等が挙げられる。

上記の特許文献1～3に記載の方法によれば、いずれも耐熱性は向上できるが、重合速度が著しく遅く重合に長時間を要するため、着色などが発生し透明性が損なわれる。

また、PMMA板または成形物を工業的に生産する場合、生産時間短縮や成形品の収縮率低減を目的として、MMAをあらかじめ予備重合してある程度重合させたMMAシラップ、すなわち、「メタクリル酸メチル重合体とメタクリル酸メチル単量体との混合物」を用いる方法が一般的である。このMMAシラップと、特許文献1～3に記載の α -メチルスチレン、スチレン等の共重合用モノマーとを共重合させた場合、耐熱性は向上できるが、ヘーズが発生し透明な樹脂は得られない。

このように、従来の技術では、PMMAの耐熱性をある程度は向上できるが、同時に大きな特長である透明性を損なってしまうのが現状であった。

特許文献1：米国特許第3135723号

特許文献2：特開昭58-87104号公報

特許文献3：特開昭48-95490号公報

本発明は、PMMA本来の高い透明性を損なうことなく、耐熱性、剛性、低吸水性、および、耐薬品性などの樹脂物性を向上させるに適した架橋性メタクリル樹脂モノマー組成物を提供することを目的とする。また、該組成物を硬化してなる樹脂、該樹脂からなる透明部材、および、透明部材を提供することを目的とする。

発明の開示

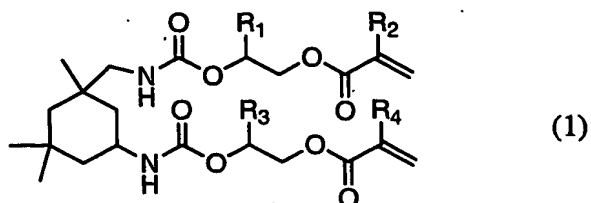
本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、一般式(1)で表される化合物を共重合させたPMMAが上記課題を解決できることを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、下記[1]～[6]に関する。

[1] 少なくとも下記(A)～(C)をいずれも含有するメタクリル樹脂モノマー組成物。

(A) メチルメタクリレート単量体、または／およびそのシラップ

(B) 一般式(1)で表される化合物



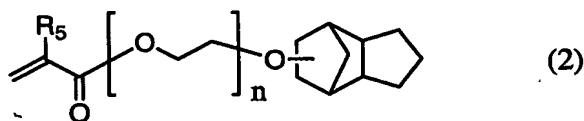
[式中、 R_1 と R_3 、および、 R_2 と R_4 はそれぞれにおいて同時に水素原子または同時にメチル基を表す。]

(C) ラジカル開始剤

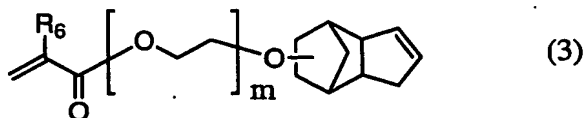
[2] [1] 記載の (A) がメチルメタクリレートシラップである [1] 記載のメタクリル樹脂モノマー組成物。

[3] [1] または [2] 記載の (A) ~ (C) に加え、更に下記 (D) を含有する [1] または [2] 記載のメタクリル樹脂モノマー組成物。

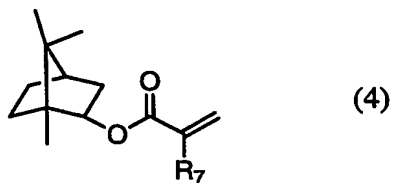
(D) 一般式 (2) ~ (6) および (1) で表される化合物群から選ばれた化合物



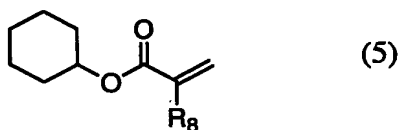
[式中、 R_5 は水素原子またはメチル基を表し、 n は0~3の整数を表す。]



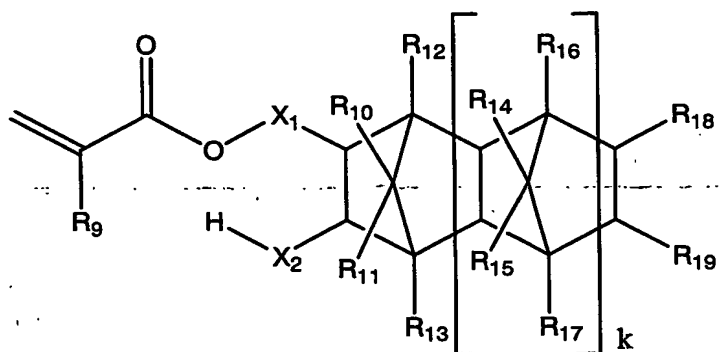
[式中、 R_6 は水素原子またはメチル基を表し、 m は0~3の整数を表す。]



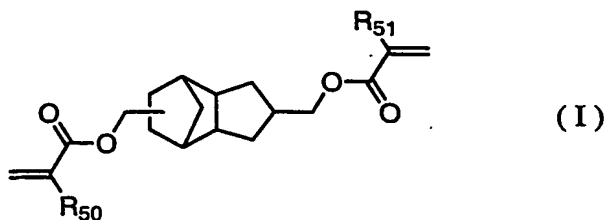
[式中、 R_7 は水素原子またはメチル基を表す。]



[式中、 R_8 は水素原子またはメチル基を表す。]



[式中、 k は1～3の整数であり、 X_1 および X_2 はいずれも直接結合または酸素原子を有していてもよい低級アルキレン基であり、 R_9 は水素原子、メチル基、またはエチル基であり、 $R_{10} \sim R_{19}$ は、それぞれ独立に、水素原子または低級アルキル基を表す。]



[式中、 R_{50} および R_{51} は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表す。]

[4] [1] ~ [3] のいずれかに記載の組成物を重合して得られる樹脂。

[5] [4] 記載の樹脂からなる成形体。

[6] [5] 記載の成形体からなる透明部材。

[7] [5] 記載の透明部材からなる光学部材。

本発明により、PMMA本来の優れた透明性を損なうことなく、耐熱性、剛性、低吸水性、および、耐薬品性などの樹脂物性を向上させるに適した架橋性メタクリル樹脂組成物を得ることができる。さらには、該樹脂組成物からなる樹脂、成形体、透明部材、および、光学部材を提供することが可能となった。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を更に詳しく説明する。

架橋性メタクリル樹脂モノマー組成物および樹脂

本発明の架橋性メタクリル樹脂モノマー組成物は、下記 (A) ~ (C) を含有する組成物である。

(A) メチルメタクリレート単量体、または／およびそのシラップ

(B) 一般式 (1) で表される化合物

(C) ラジカル開始剤

または、これら (A) ~ (C) に加え、下記 (D) を含有する組成物である。

(D) 一般式 (2) ~ (6) で表される化合物群から選ばれた化合物

本発明の成分（Ａ）について説明する。

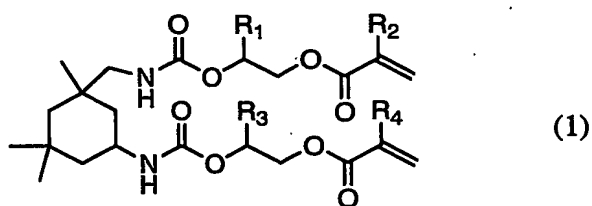
本発明において、（Ａ）はメチルメタクリレート単量体、または／およびそのシラップ、であるが、ここで「そのシラップ」とは、メチルメタクリレート単量体にメチルメタクリレート重合体が溶解している粘ちょう液をいう。このメチルメタクリレート重合体はメチルメタクリレート単量体を有機過酸化物などのラジカル開始剤の存在下で所定の加熱条件にて部分重合させて得られる。なお、この重合においては必要に応じて α 、 β -エチレン性不飽和単量体（ただし、メチルメタクリレートを除く）が加えられる。

また、メチルメタクリレート重合体が成形材料であるビーズポリマーの場合もある。いずれの場合も、シラップは自製や市販品を購入して用いることができる。

なお、メチルメタクリレート単量体とそのシラップとの使用割合は、シラップの重合度や粘度、メチルメタクリレート単量体との混合物の粘度、メチルメタクリレート重合体の濃度、あるいは、重合収縮率などを考慮した任意の割合でよい。

本発明の成分（Ｂ）について説明する。

本発明において、（Ｂ）は一般式（１）で表される化合物である。



〔式中、 R_1 と R_3 、および、 R_2 と R_4 はそれぞれにおいて同時に水素原子または同時にメチル基を表す。〕

一般式（１）の化合物としては、例えば、イソホロンジイソシアネートとヒドロキシメタクリレート類の反応により得られるウレタンジメタクリレート類が挙げられる。ここでヒドロキシメタクリレート類としては、特に制限されるもので

はないが、具体的には例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートが挙げられる。

上記の一般式(1)で表される化合物の具体例としては、一般式(1)において、

- ① R_1 , R_2 , R_3 , R_4 の総てが水素原子である化合物
- ② R_1 と R_3 がメチル基であり、 R_2 と R_4 が水素原子である化合物
- ③ R_1 と R_3 が水素原子であり、 R_2 と R_4 がメチル基である化合物
- ④ R_1 , R_2 , R_3 , R_4 の総てがメチル基である化合物

が挙げられる。このうち、好ましいものは③と④である。

ここで、一般式(1)で表される化合物は、メチルメタクリレート単量体、または／および、そのシラップ中のメチルメタクリレート重合体の分子を架橋させ3次元網目構造のPMMAを形成するものとして作用する。

一般式(1)で表される化合物の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、イソホロンジイソシアネートとヒドロキシ(メタ)アクリレート類とのウレタン化反応により得られる。この際、反応が進行しやすいように、ジブチル錫ジラウレートやジメチル錫ジクロライドなどの錫化合物、あるいは、モルフォリン、ジメチルアミノベンゼンなどのアミン類を加えて行ってもよい。また、反応中に原料または生成物が重合する恐れのある場合には、重合禁止剤を適宜添加して行ってもよい。更に、攪拌効率向上などの目的で、反応において不活性な任意の溶媒を用いて行ってもよい。

メチルメタクリレート単量体、または／およびそのシラップと、一般式(1)で表される化合物の使用割合は、本発明の効果を発揮し得る範囲で任意ではあるが、添加量に伴う効果や重合制御の観点から、通常はメチルメタクリレート単量体、または／およびそのシラップ100重量部に対し、一般式(1)で表される化合物5～100重量部の範囲であり、好ましくは10～80重量部の範囲である。

本発明の成分(C)について説明する。

本発明において、(C)はラジカル開始剤である。

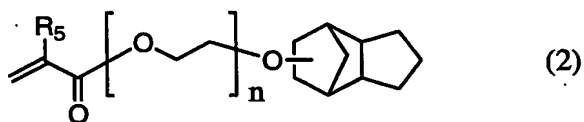
本発明では、ラジカル開始剤は特に限定されるものではなく、従来公知のものが使用でき、加熱重合では公知の有機過酸化化物やアゾ化合物が使用できる。なお、加熱条件にもよるが、有機過酸化化物は通常は10時間半減期温度が120℃以下の化合物が好ましい。例えば、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイドなどである。また、アゾ化合物としては、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビス(メチルブチルニトリル)などである。これらの化合物の選択においては1種を単独使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。なお、2種以上の有機過酸化化物を併用する場合には、特に限定するものではないが、10時間半減期温度が20℃以上離れている化合物同士を組み合わせるのが重合硬化効率において有利であるが特に限定されるものではない。

一方、光重合では公知の光感応性化合物を使用すればよく、例えば、ベンゾイン、ベンゾインモノメチルエーテル、ベンジル、p-メトキシベンゾフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタールなどである。これらの化合物の選択においても1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

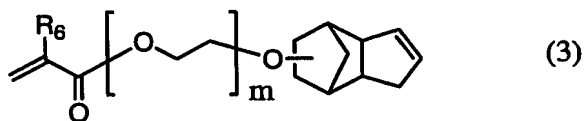
これらのラジカル開始剤の使用量は、単量体混合物に対して0.01～5重量%の範囲であることが好ましい。なお、2種以上を併用する場合には、その総重量が単量体混合物に対して0.01～5重量%の範囲である。

本発明における成分（D）について説明する。

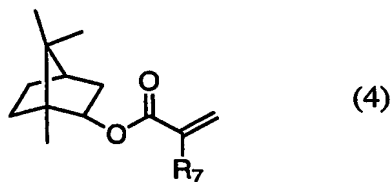
本発明において、「（D）一般式（2）～（6）および（1）で表される化合物群から選ばれた化合物」とは、一般式（2）～（6）および（1）で表される化合物群から1つ以上選択された化合物をいう。



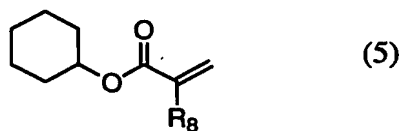
[式中、R₅は水素原子またはメチル基を表し、nは0～3の整数を表す。]



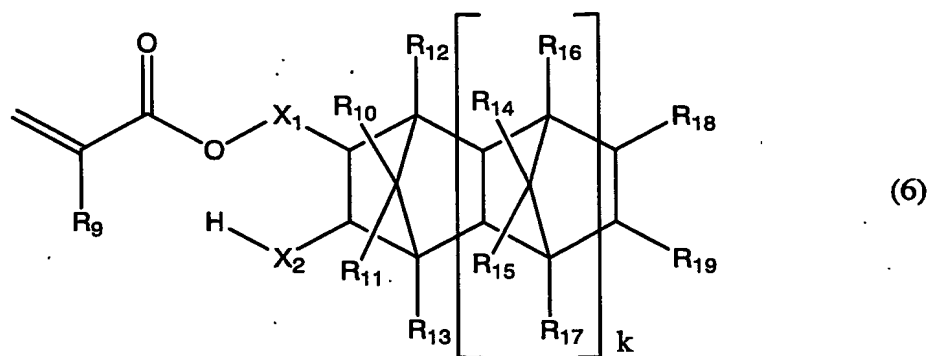
[式中、R₆は水素原子またはメチル基を表し、mは0～3の整数を表す。]



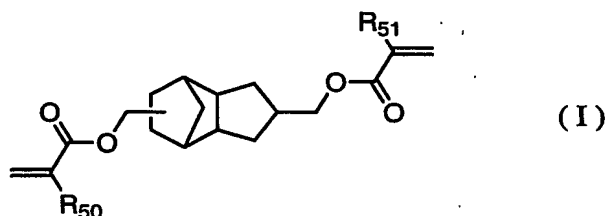
[式中、R₇は水素原子またはメチル基を表す。]



[式中、R₈は水素原子またはメチル基を表す。]



〔式中、 k は1～3の整数であり、 X_1 および X_2 はいずれも直接結合または酸素原子を有していてもよい低級アルキレン基であり、 R_9 は水素原子、メチル基、またはエチル基であり、 $R_{10} \sim R_{19}$ は、それぞれ独立に、水素原子または低級アルキル基を表す。〕



〔式中、 R_{50} および R_{51} は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表す。〕

以下、各化合物についてそれぞれ説明する。

一般式(2)で表される化合物とは、例えば、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート類であり、一般式(3)で表される化合物とは、例えば、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート類であり、一般式(4)で表される化合物とは、例えば、イソボルニル(メタ)アクリレート類であり、一般式(5)で表される化合物とは、例えば、シクロヘキシル(メタ)アクリレート類であり、一般式(6)で表される化合物とは、例えば、テトラシクロドデシル(メタ)アクリレート類であり、一般式(1)で表される化合物とは、ジシクロペンタンに(メタ)アク

リロイルメチル基が2個結合した化合物である。

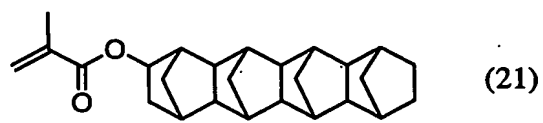
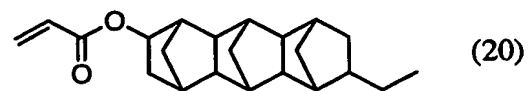
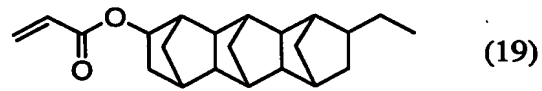
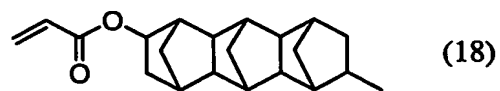
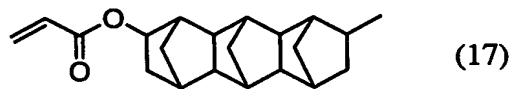
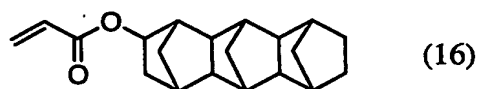
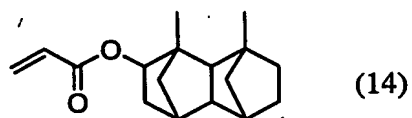
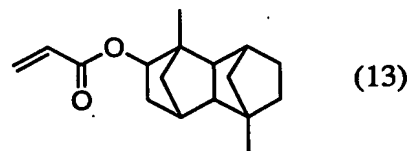
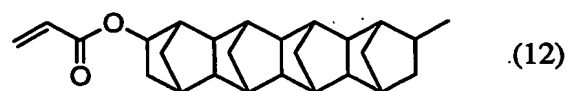
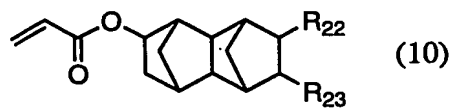
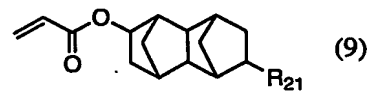
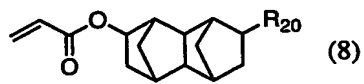
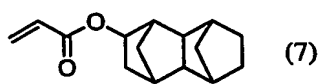
一般式(2)で表される化合物の具体例としては、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、2-(ジシクロペンタニルオキシ)エチルアクリレート、2-(ジシクロペンタニルオキシ)エチルメタクリレート、2-(ジシクロペンタニルオキシ)エチル-2'-(アクリロイルオキシ)エチルエーテル、2-(ジシクロペンタニルオキシ)エチル-2'-(メタクリロイルオキシ)エチルエーテル、2-{2-(ジシクロペンタニルオキシ)エチルオキシ}-1-{2'-(アクリロイルオキシ)エチルオキシ}エタン、2-{2-(ジシクロペンタニルオキシ)エチルオキシ}-1-{2'-(メタクリロイルオキシ)エチルオキシ}エタンなどが挙げられる。ただし、これらに限定されるわけではない。

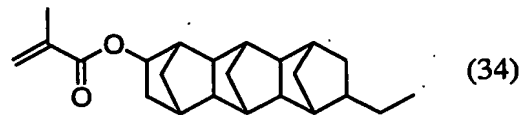
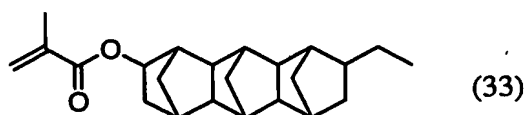
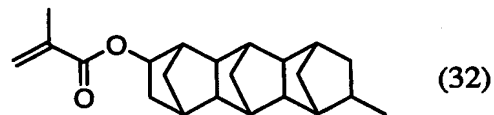
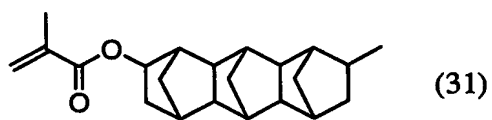
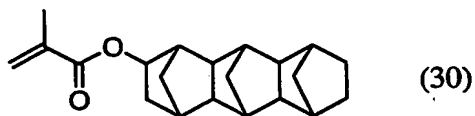
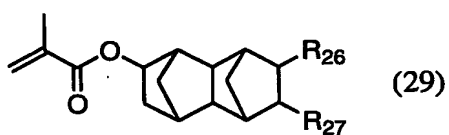
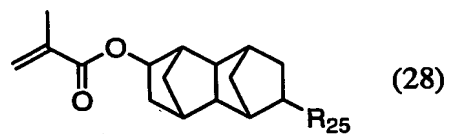
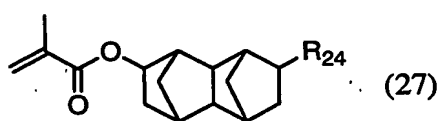
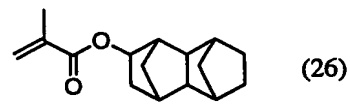
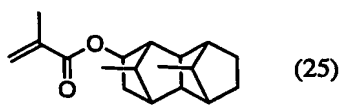
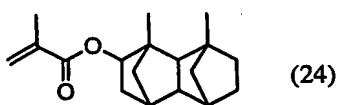
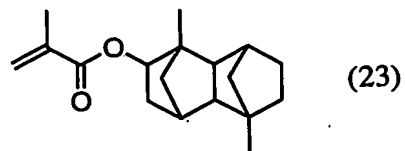
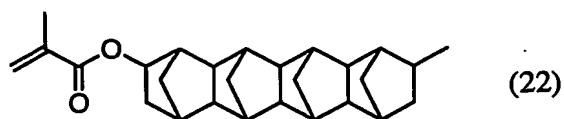
一般式(3)で表される化合物の具体例としては、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、2-(ジシクロペンテニルオキシ)エチルアクリレート、2-(ジシクロペンテニルオキシ)エチルメタクリレート、2-(ジシクロペンテニルオキシ)エチル-2'-(アクリロイルオキシ)エチルエーテル、2-(ジシクロペンテニルオキシ)エチル-2'-(メタクリロイルオキシ)エチルエーテル、2-{2-(ジシクロペンテニルオキシ)エチルオキシ}-1-{2'-(アクリロイルオキシ)エチルオキシ}エタン、2-{2-(ジシクロペンテニルオキシ)エチルオキシ}-1-{2'-(メタクリロイルオキシ)エチルオキシ}エタンなどが挙げられる。ただし、これらに限定されるわけではない。

一般式(4)で表される化合物の具体例としては、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレートが挙げられる。

一般式(5)で表される化合物の具体例としては、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレートが挙げられる。

一般式(6)で表される化合物の具体例としては、式(7)~(34)で表される化合物が挙げられる。ただし、これらに限定されるわけではない。

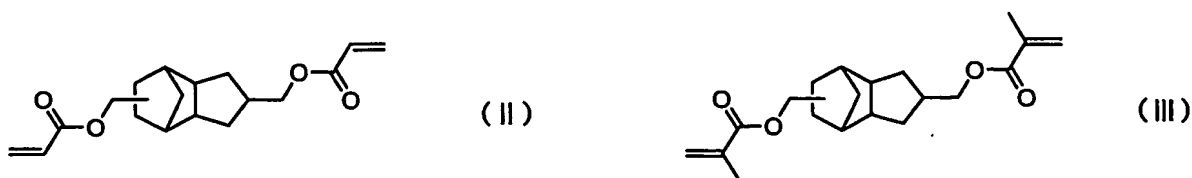




[式中、 $R_{20} \sim R_{27}$ は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、または、ステアリル基を表す。]

一般式 (I) で表される化合物の具体例としては、式 (II)、(III) で表される

化合物が挙げられる。ただし、これらに限定されるわけではない。



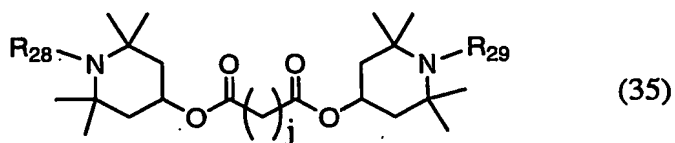
なお、一般式(2)～(6)および(1)で表される化合物群から選ばれる化合物のうち好ましいものは、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、2-(ジシクロペンタニルオキシ)エチルアクリレート、2-(ジシクロペンタニルオキシ)エチルメタクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、式(7)の化合物、および、式(26)の化合物である。

一般式(2)～(6)および(1)で表される化合物群から選ばれた化合物を、MMA単量体、または／および、MMAシラップ、および、一般式(1)表される化合物と共重合することにより、低吸水性PMMAが得られる。

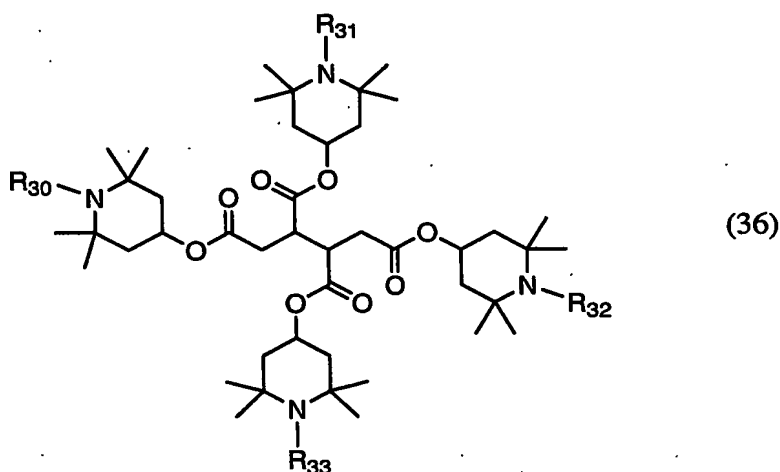
一般式(2)～(6)および(1)で表される化合物群から選ばれた化合物の使用割合は、本発明の効果を発揮し得る範囲で任意であるが、使用割合に伴う効果や重合硬化反応の制御の点から、通常はメチルメタクリレート単量体または／およびそのシラップ100重量部に対し、5～50重量部の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは10～40重量部の範囲である。

その他、本発明のメタクリル樹脂モノマー組成物には、必要に応じて、他の重合性単量体を用いてもよい。また、光安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、防曇剤、あるいは着色剤などを適宜添加してもよい。

このうち、光安定剤としては、特に限定されるわけではないが、一般式(35)～(36)で表されるヒンダートアミン系光安定剤が好ましい。



〔式中、 R_{28} および R_{29} は同時に水素原子、または、同時にメチル基を表す。また、 j は1～8の整数を表す。〕



〔式中、 $R_{30} \sim R_{33}$ は同時に水素原子、または、同時にメチル基を表す。〕

これらは、ポリマーの自動酸化サイクルの開始反応抑制と連鎖反応停止機能も有しており、一次酸化防止剤としても有効な化合物である。一般式(35)～(36)で表される化合物のうち、より好ましいものとして、本発明のモノマー類との相溶性がよく、かつ酸化防止効果が顕著な、ビスー(2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジニル)セバケート、ビスー(N-メチルー2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジニル)セバケート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペラジニル)ー1, 2, 3, 4-ブタンーテトラカルボキシレートが挙げられる。

これらの化合物の使用割合は、特に限定されるわけではないが、通常は、モノマー組成物に対し0.03～2.00重量%である。好ましくは0.05～1.

50重量%である。0.03重量%未満では一次酸化防止効果は望みにくい可能性があり、2.00重量%を超えて用いてもそれ以上の効果は得られ難い可能性がある。

また、酸化防止剤としては、特に限定されるわけではないが、前述の通り、一般式(35)～(36)で表される化合物も好ましいが、ホスファイト系酸化防止剤もまた好ましい。ホスファイト系酸化防止剤は二次酸化を抑えるのに有効である。具体例としては、トリス(2,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラフェニルジプロピレングリコールジホスファイト、テトラフェニルテトラ(トリデシル)ペンタエリスリトールテトラフォスファイト、テトラ(トリデシル)-4,4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、ビス(トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアシルペンタエリスリトールジホスファイト、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)イソオクチルホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトが挙げられる。このうち、より好ましいのは、トリス(2,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラフェニルテトラ(トリデシル)ペンタエリスリトールテトラフォスファイトである。

これらの化合物の使用割合は、特に限定されるわけではないが、通常は、モノマー組成物に対し0.03～2.00重量%である。好ましくは0.05～1.50重量%である。

一般式(35)～(36)で表される化合物と、前述のホスファイト系酸化防止剤を併用することで、より高い酸化防止効果が得られる。

このようにして調製した樹脂組成物は重合の直前に脱気、または脱気せずに所定の重合方法に則って硬化が施され架橋性メタクリル樹脂となる。

樹脂成形体および該成形体の製造方法

本発明において該樹脂モノマー組成物の重合硬化は、特に制限はなく、従来公知のどのような方法で行ってもよく、例えば、注型重合では次のようにして実施することができる。なお、注型重合では離型剤は用いなくてもよいが、用いるならば内部離型剤が使用しやすく、シリコン系、フッ素系、ワックス系、脂肪族金属石鹸系、酸性リン酸エステル系等、通常用いられる離型剤から選択すればよい。その使用量は、単量体混合物に対し 0.02～0.3 重量%の範囲が好ましい。

加熱による注型重合は、所望の形状の樹脂成形体をなす注型の空間部に、前もって調製した樹脂組成物を注入し、加熱して硬化せしめ、その後、脱型して成形体を得る重合法である。これにあつて、平板の樹脂成形体を得るには平型の注型を用いるのであるが、該注型は曲率のない平坦なガラス板やステンレス板の周縁部に、塩化ビニル樹脂やシリコン樹脂性の特定の厚みを有するシートやチューブをガスケットとして配置した後、もう 1 枚のガラス板やステンレス板を対向させて配置したものが一般的である。

加熱による注型重合の加熱温度は、単量体混合物およびラジカル開始剤の種類や使用量にもよるが、通常は 40～170℃であるのが好ましい。より具体的には、加熱初期の温度が好ましくは 40℃以上、より好ましくは 50℃以上、さらに好ましくは 60℃以上であつて、加熱終期の温度が好ましくは 170℃以下、より好ましくは 150℃以下、さらに好ましくは 130℃以下である。

加熱による注型重合の加熱時間は、加熱温度にもよるが、通常は 3～7 時間、好ましくは 3～5 時間であるのが好ましい。

なお、本発明の樹脂および成形体において、透明性の指標は、樹脂板を蛍光灯にかざして見たときに曇りが見られないことである。一方、耐熱性の指標である T_g (TMA法) は、通常は 130℃以上であり、好ましくは 135℃以上、より好ましくは 140℃以上である。また、吸水性の指標である吸水率は、例えば、ASTM D570法で厚さ 2 mm の樹脂板において、通常は 0.51%以下、好ましくは 0.47%以下、より好ましくは 0.43%以下であり、剛性の指標である曲げ弾性率は、通常は 3.2 GPa 以上、好ましくは 3.6 GPa 以上、より好ましくは 4.0 GPa 以上である。更に、アセトンやトルエンなどの有機

溶剤、苛性ソーダなどの無機塩基水溶液や硫酸などの無機酸の水溶液に侵されないことが耐薬品性の指標である。

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

<評価方法>

樹脂（成形体）の各物性の評価は、以下のように行った。

・表面状態

ワカメ現象（ヒケによる樹脂表面の樹皮状乱れ）を、以下の基準により目視で判定した。

- 何ら認められない
- △ 部分的に認められる
- × ほぼ全面に認められる

・透明性

蛍光灯に樹脂板をかざし、目視により以下の基準で判定した。

- 何ら曇りが認められない
- △ かざす角度によっては薄らと曇りが認められる
- × はっきりと曇りが認められる

・耐熱性

（株）リガクのTMA分析装置（TAS300）でT_gを測定した。

・剛性

JIS K7171法で曲げ弾性率を測定した。

・耐薬品性

J I S K 7 1 1 4 法でアセトン、トルエン、1 0 % N a O H 水溶液、および、1 0 % 硫酸水溶液の各々について試験を行い、以下に基準により目視で判定した。

- 何ら異常が認められない
- △ 膨潤／クラックが発生する
- × 溶解する

・ 吸水性

A S T M D 5 7 0 法で吸水率を測定した。

・ 色相

コニカミノルタ（株）の色彩色差計（C R - 3 0 0）で厚さ1 mmの樹脂板のY I を測定した。

・ 色相の加熱経時変化

厚さ1 mmの樹脂板を1 2 0 °Cの乾燥機（空気循環式）に1 週間入れ、その後のY I を測定し、加熱前のY I に対する変化率を算出した。

（合成例1） R_1 と R_3 が水素原子であり、 R_2 と R_4 がメチル基である一般式（1）で表される化合物（I P - E M）の合成

イソホロンジイソシアネートを2 0 0 部、触媒としてジブチル錫ジラウレート
を0. 2 部、重合禁止剤として2, 6 - ジー t - プチル - 4 - メチルフェノール
（B H T）を0. 1 3 部フラスコに入れ、加熱攪拌した。この溶液の温度を6 5
～7 5 °Cに保持しながら、滴下漏斗により2 - ヒドロキシエチルメタクリレート
2 3 4 部を2 時間かけて滴下装入した後、同温度にてさらに8 時間攪拌して反応
を行った。反応終了の判断は滴定法によるイソシアネート当量の測定において、
イソシアネート基の9 7 %以上が消費された時点を反応の終点とした。なお、反
応物の同定は、H - N M R および質量分析にて行った。

(合成例 2) R_1 , R_2 , R_3 , R_4 の総てがメチル基である一般式 (1) で表される化合物 (IP-PM) の合成

合成例 1 の 2-ヒドロキシエチルメタクリレート 234 部を、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 259 部に代える以外は、合成例 1 と同様にして、目的の化合物を得た。反応物の同定は、 $^1\text{H-NMR}$ および質量分析にて行った。

(合成例 3) R_1 と R_3 がメチル基であり、 R_2 と R_4 が水素原子である一般式 (1) で表される化合物 (IP-PA) の合成

合成例 1 の 2-ヒドロキシエチルメタクリレート 234 部を、2-ヒドロキシプロピルアクリレート 234 部に代える以外は、合成例 1 と同様にして、目的の化合物を得た。反応物の同定は、 $^1\text{H-NMR}$ および質量分析にて行った。

実施例 1

MMA 単量体 30 重量部、MMA 部分重合シラップ (三井化学社製: CX-1033) 70 重量部、合成例 1 の化合物 (IP-EM) 5 重量部の混合液に、ラジカル開始剤として t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.32 重量部を添加して室温下で混合し、その後、脱気して重合に備えた。

この組成物を、一辺が 200 mm のガラス板に塩化ビニル製のガスケットを配した空間距離が 2 mm の注型重合用鑄型に注入した。その後、熱風循環炉にて 60 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間加熱し、引き続き 130 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間加熱して重合を行った。重合中、何ら異常は認められず、脱型も容易で、面状態が良好な透明樹脂板を得た。

実施例 2

MMA 単量体 65 重量部、MMA 部分重合シラップ (三井化学社製: CX-1033) 35 部、合成例 1 の化合物 (IP-EM) 40 重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてクミルパーオキシネオデカノエート 0.42 重量部と t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.14 重量部を添加して室温下で混合し、その後、脱気して重合に備えた。

この組成物を、実施例 1 に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉にて 50℃で 3 時間加熱し、引き続き 130℃で 2 時間加熱して重合を行った。重合中、何ら異常は認められず、脱型も容易で、面状態が良好な透明樹脂板を得た。

実施例 3

MMA 単量体 90 重量部、MMA ビーズポリマーシラップ(三菱レイヨン社製: SY-102C) 10 重量部、合成例 1 の化合物 (IP-EM) 7.0 重量部の混合液に、ラジカル開始剤として *t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート 0.51 重量部を添加して室温下で混合し、その後、脱気して重合に備えた。

この組成物を実施例 1 に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉にて 60℃で 3 時間加熱し、引き続き 140℃で 2 時間加熱して重合を行った。重合中、何ら異常は認められず、脱型も容易で、面状態が良好な透明樹脂板を得た。

実施例 4

MMA 単量体 100 重量部、合成例 2 の化合物 (IP-PM) 12 重量部の混合液に、ラジカル開始剤として、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.22 重量部と *t*-ブチルパーオキシイソブチレート 0.11 重量部、離型剤として酸性リン酸エステル系離型剤(デュポン社製: ZELEC UN) 0.11 重量部を添加して室温下で混合し、その後、脱気して重合に備えた。

この組成物を実施例 1 に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉にて 50℃で 3 時間加熱し、引き続き 130℃で 1 時間加熱して重合を行った。重合中、何ら異常は認められず、脱型も容易で、面状態が良好な透明樹脂板を得た。

実施例 5

MMA単量体70重量部、MMA部分重合シラップ（三井化学社製：CX-1033）30重量部、合成例2の化合物（IP-PM）25重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてクミルパーオキシデカノエート0.25重量部とベンゾイルパーオキサイド0.25重量部を添加して室温下で混合し、その後、脱気して重合に備えた。

この組成物を実施例1に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉にて50℃で3時間加熱し、引き続き130℃で2時間加熱して重合を行った。重合中、何ら異常は認められず、脱型も容易で、面状態の良好な透明樹脂板を得た。

実施例 6

MMA単量体20重量部、MMA部分重合シラップ（三井化学社製：CX-1033）80重量部、合成例2の化合物（IP-PM）30重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてベンゾイルパーオキサイド0.65重量部を添加して室温下で混合し、その後、脱気して重合に備えた。

この組成物を実施例1に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉にて60℃で3時間加熱し、引き続き130℃で2時間加熱して重合を行った。重合中、何ら異常は認められず、脱型も容易で、面状態の良好な透明樹脂板を得た。

実施例 7

MMA単量体80重量部、MMAビーズポリマーシラップ（三菱レイヨン社製：SY-102C）20重量部、合成例2の化合物（IP-PM）45重量部の混合液に、ラジカル開始剤として、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.29重量部とジクミルパーオキサイド0.15重量部、離型剤として酸性リン酸エステル系離型剤（デュポン社製：ZELECON）0.15重量部を添加して室温下で混合し、その後、脱気して重合に備えた。

この組成物を実施例 1 に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉にて 60℃で 3 時間加熱し、引き続き 140℃で 2 時間加熱して重合を行った。重合中、何ら異常は認められず、脱型も容易で、面状態の良好な透明樹脂板を得た。

実施例 8

MMA 単量体 50 重量部、MMA 部分重合シラップ（三井化学社製：CX-1033）50 重量部、合成例 3 の化合物（IP-PA）20 重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてアソビスイソブチロニトリル 0.48 重量部と t-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート 0.16 重量部を添加して室温下で混合し、その後、脱気して重合に備えた。

この組成物を実施例 1 に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉にて 50℃で 3 時間加熱し、引き続き 140℃で 1 時間加熱して重合を行った。重合中、何ら異常は認められず、脱型も容易で、面状態の良好な透明樹脂板を得た。

実施例 9

MMA 単量体 30 重量部、MMA 部分重合シラップ（三井化学社製：CX-1033）70 重量部、合成例 1 の化合物（IP-EM）30 重量部、および、ジシクロペンタニルアクリレート（DPtA）20 重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてクミルパーオキシネオデカノエート 0.30 重量部と t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.15 重量部を添加して室温下で 30 分間攪拌混合し、その後、脱気して重合に備えた。

この組成物を、実施例 1 に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉にて 50℃で 3 時間加熱し、引き続き 130℃で 1 時間加熱して重合を行った。重合中、何ら異常は認められず、脱型も容易で、面状態の良好な透明樹脂板を得た。

実施例 10

MMA単量体60重量部、MMA部分重合シラップ（三井化学社製：CX-1033）40重量部、合成例1の化合物（IP-EM）40重量部、および、ジシクロペンタニルメタクリレート（DPt aMA）25重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてクミルパーオキシネオデカノエート0.33重量部とt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.16重量部を添加して室温下で30分間攪拌混合し、その後、脱気して重合に備えた。

この組成物を、実施例1に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉にて50℃で3時間加熱、続いて130℃で1時間加熱して重合を行った。重合中、何ら異常は認められず、脱型も容易で、面状態の良好な透明樹脂板を得た。

実施例 11

MMA単量体50重量部、MMA部分重合シラップ（三井化学社製：CX-1033）50重量部、合成例1の化合物（IP-EM）40重量部、および、2-（ジシクロペンタニルオキシ）エチルメタクリレート（DPt aOMA）30重量部の混合液にラジカル開始剤としてベンゾイルパーオキサイド0.51重量部とt-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート0.17重量部を添加して室温下で30分間攪拌混合し、その後脱気して重合に備えた。

この組成物を、実施例1に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉にて50℃で3時間加熱、続いて140℃で1時間加熱して重合を行った。重合中、何ら異常は認められず、脱型も容易で、面状態の良好な透明樹脂板を得た。

実施例 12

MMA単量体40重量部、MMAビーズポリマーシラップ（三菱レイヨン社製：SY-102C）60重量部、合成例1の化合物（IP-EM）30重量部、および、イソボルニルアクリレート（IBA）40重量部の混合液に、ラジカル開

始剤として、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.51重量部とt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.17重量部、更に、離型剤として、酸性リン酸エステル系離型剤(デュポン社製: ZELEC UN) 0.08重量部を添加して、室温下で30分間攪拌混合し、その後、脱気して重合に備えた。

この組成物を、実施例1に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉にて50℃で2時間加熱、引き続いて90℃で1時間加熱し、最後に130℃で1時間加熱して重合を行った。重合中、何ら異常は認められず、脱型も容易で、面状態の良好な透明樹脂板を得た。

実施例13

MMA単量体70重量部、MMA部分重合シラップ(三井化学社製: CX-1033)30重量部、合成例2の化合物(IP-PM)50重量部、および、ジシクロペンタニルメタクリレート(DPtAMA)30重量部の混合液に、ラジカル開始剤として、ベンゾイルパーオキサイド0.72重量部を添加して室温下で30分間攪拌混合し、その後、脱気して重合に備えた。

この組成物を、実施例1に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉にて50℃で4時間加熱、引き続いて120℃で2時間加熱して重合を行った。重合中、何ら異常は認められず、脱型も容易で、面状態の良好な透明樹脂板を得た。

実施例14

MMA単量体20重量部、MMA部分重合シラップ(三井化学社製: CX-1033)80重量部、合成例2の化合物(IP-PM)30重量部、および、イソボルニルメタクリレート(IBMA)20重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.30重量部とt-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート0.15重量部を添加して、室温下で30分間攪拌混合し、その後、脱気して重合に備えた。

この組成物を、実施例 1 に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉にて 60℃で 3 時間加熱、引き続いて 120℃で 2 時間加熱して重合を行った。重合中、何ら異常は認められず、脱型も容易で、面状態の良好な透明樹脂板を得た。

実施例 15

MMA 単量体 90 重量部、MMA 部分重合シラップ（三井化学社製：CX-1033）10 重量部、合成例 2 の化合物（IP-PM）70 重量部、および、シクロヘキシルアクリレート（CHA）40 重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてベンゾイルパーオキサイド 0.63 重量部とジクミルパーオキサイド 0.21 重量部を添加して、室温下で 30 分間攪拌混合し、その後、脱気して重合に備えた。

この組成物を、実施例 1 に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉にて 50℃で 3 時間加熱、引き続いて 90℃で 1 時間加熱し、最後に 140℃で 2 時間加熱して重合を行った。重合中、何ら異常は認められず、脱型も容易で、面状態の良好な透明樹脂板を得た。

実施例 16

MMA 単量体 50 重量部、MMA 部分重合シラップ（三井化学社製：CX-1033）50 重量部、合成例 2 の化合物（IP-PM）35 重量部、および、シクロヘキシルメタクリレート（CHMA）25 重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 0.48 重量部と t-ブチルパーオキシ 3,5,5-トリメチルヘキサノエート 0.16 重量部を添加して室温下で 30 分間攪拌混合し、その後、脱気して重合に備えた。

この組成物を、実施例 1 に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉にて 50℃で 3 時間加熱、続いて 120℃で 2 時間加熱して重合を行った。重合中、何ら異常は認められず、脱型も容易で、面状態の良好な透明樹脂板を得た。

実施例 17

MMA単量体25重量部、MMA部分重合シラップ（三井化学社製：CX-1033）75重量部、および、合成例2の化合物（IP-PM）25重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.25重量部と、t-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート0.13重量部を添加して、室温下で30分間攪拌混合し、その後、脱気して重合に備えた。

この組成物を、実施例1に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉にて60℃で3時間加熱、続いて130℃で2時間加熱して重合を行った。重合中は異常は認められず、脱型も容易で面状態が良好な透明樹脂板を得た。

実施例 18

MMA単量体60重量部、MMA部分重合シラップ（三井化学社製：CX-1033）40重量部、および、合成例1の化合物（IP-EM）20重量部の混合液に、光安定剤ビス-（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル）セバケート（三共社製：Sanoil LS-770）0.60重量部、および、ラジカル開始剤クミルパーオキシネオデカノエート0.36重量部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.18重量部を添加して室温下で30分間攪拌混合し、その後、脱気して重合に備えた。

この組成物を、実施例1に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉にて50℃で3時間加熱、引き続き130℃で1時間加熱して重合を行った。重合中、何ら異常は認められず、脱型も容易で、面状態の良好な透明樹脂板を得た。

実施例 19

MMA単量体50重量部、MMA部分重合シラップ（三井化学社製：CX-1033）50重量部、および、合成例1の化合物（IP-EM）40重量部の混

合液に、光安定剤ビスー（N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル）セバケート（三共社製：Sano1 LS-765）0.42重量部、ホスファイト系酸化防止剤トリス（2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト（城北化学工業社製：JP-650）0.28重量部、ラジカル開始剤クミルパーオキシネオデカノエート0.42重量部、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.14重量部を添加して室温下で30分間攪拌混合し、その後、脱気して重合に備えた。

この組成物を、実施例1に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉にて50℃で3時間加熱、引き続き130℃で2時間加熱して重合を行った。重合中、何ら異常は認められず、脱型も容易で、面状態の良好な透明樹脂板を得た。

実施例20

MMA単量体70重量部、MMA部分重合シラップ（三井化学社製：CX-1033）30重量部、および、合成例2の化合物（IP-PM）25重量部の混合液に、光安定剤ビスー（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル）セバケート（三共社製：Sano1 LS-770）0.50重量部、ホスファイト系酸化防止剤テトラフェニル-テトラ（トリデシル）-ペンタエリスリトール-テトラフォスファイト（城北化学工業社製：JPP-613M）0.38重量部、ラジカル開始剤ベンゾイルパーオキサイド0.50重量部、tert-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート0.25重量部を添加して室温下で30分間攪拌混合し、その後、脱気して重合に備えた。

この組成物を、実施例1に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉にて50℃で3時間加熱、引き続いて140℃で1時間加熱して重合を行った。重合中、何ら異常は認められず、脱型も容易で、面状態の良好な透明樹脂板を得た。

実施例21

MMA単量体90重量部、MMA部分重合シラップ（三井化学社製：CX-1033）10重量部、および、合成例2の化合物（IP-PM）50重量部の混合液に、光安定剤テトラキス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペラジニル）-1, 2, 3, 4-ブタン-テトラカルボキシレート（旭電化工業社製：ADKSTAB LA-570）0.30重量部、ラジカル開始剤2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）0.45重量部、t-ブチルパーオキシイソブチレート0.15重量部を添加して室温下で30分間攪拌混合し、その後、脱気して重合に備えた。

この組成物を、実施例1に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉にて50℃で4時間加熱、引き続いて120℃で2時間加熱して重合を行った。重合中、何ら異常は認められず、脱型も容易で、面状態の良好な透明樹脂板を得た。

実施例22

MMA単量体90重量部、MMA部分重合シラップ（三井化学社製：CX-1033）10重量部、および、合成例2の化合物（IP-PM）50重量部の混合液に、ラジカル開始剤2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）0.45重量部、t-ブチルパーオキシイソブチレート0.15重量部を添加して室温下で30分間攪拌混合し、その後、脱気して重合に備えた。

この組成物を、実施例1に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉にて50℃で4時間加熱、引き続いて120℃で2時間加熱して重合を行った。重合中、何ら異常は認められず、脱型も容易で、面状態の良好な透明樹脂板を得た。

実施例23

MMA単量体100重量部、合成例2の化合物（IP-PM）30重量部、および、式（26）の化合物20重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてt-ブ

チルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.30重量部とt-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート0.15重量部を添加して、室温下で30分間攪拌混合し、その後、脱気して重合に備えた。

この組成物を、実施例1に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉にて60℃で3時間加熱、引き続いて120℃で2時間加熱して重合を行った。重合中、何ら異常は認められず、脱型も容易で、面状態の良好な透明樹脂板を得た。

実施例24

MMA単量体90重量部、MMA部分重合シラップ（三井化学社製：CX-1033）10重量部、合成例2の化合物（IP-PM）30重量部、および、式（26）の化合物20重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.30重量部とt-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート0.15重量部を添加して、室温下で30分間攪拌混合し、その後、脱気して重合に備えた。

この組成物を、実施例1に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉にて60℃で3時間加熱、引き続いて120℃で2時間加熱して重合を行った。重合中、何ら異常は認められず、脱型も容易で、面状態の良好な透明樹脂板を得た。

実施例25

MMA単量体50重量部、MMA部分重合シラップ（三井化学社製：CX-1033）50重量部、合成例2の化合物（IP-PM）35重量部、および、式（III）で表される化合物25重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.48重量部とt-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート0.16重量部を添加して室温下で30分間攪拌混合し、その後、脱気して重合に備えた。

この組成物を、実施例1に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循

環炉にて50℃で3時間加熱、続いて120℃で2時間加熱して重合を行った。重合中、何ら異常は認められず、脱型も容易で、面状態の良好な透明樹脂板を得た。

比較例 1

MMA単量体80重量部、MMA部分重合シラップ（三井化学社製・CX-1033）20重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてラウロイルパーオキサイド0.3重量部とベンゾイルパーオキサイド0.2重量部を添加して室温下で混合し、その後脱気して重合に備えた。

この組成物を、実施例1に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉にて50℃で3時間加熱し、その後80℃で1時間、最後に130℃で1時間加熱して重合を行った。重合の80℃保持中にガスケット近傍にワカメ現象が発生した。ワカメ現象以外の部分は面状態が良好な透明樹脂板を得た。

比較例 2

MMA単量体75重量部、MMA部分重合シラップ（三井化学社製・CX-1033）25重量部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート（N-M）25重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてt-ブチルパーオキシイソブチレート0.5重量部を添加して室温下で混合し、その後脱気して重合に備えた。

この組成物を実施例1に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉にて60℃で3時間加熱し、引き続き140℃で1時間加熱して重合を行った。重合の60℃保持中にわずかにワカメ現象が発生したが、脱型後面状態はおおむね良好な透明樹脂板を得た。

比較例 3

MMA単量体30重量部、MMA部分重合シラップ（三井化学社製・CX-1033）70重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてクミルパーオキシネオデカノエート0.20重量部とt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート

0.10重量部を添加して室温下で30分間、攪拌混合し、その後、脱気して重合に備えた。

この組成物を実施例1に示した注型重合用鋳型に注入し、その後、熱風循環炉にて50℃で2時間加熱、引き続いて80℃で1時間加熱し、最後に120℃で2時間加熱して重合を行った。重合中に異常は認められず、脱型も容易で、面状態が良好な透明樹脂板を得た。

比較例 4

MMA単量体60重量部、および、MMA部分重合シラップ（三井化学社製・CX-1033）40重量部の混合液に、ラジカル開始剤クミルパーオキシネオデカノエート0.36重量部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.18重量部を添加して、室温下で30分間攪拌混合し、その後、脱気して重合に備えた。

この組成物を実施例1に示した注型重合用鋳型に注入し、その後、熱風循環炉にて50℃で3時間加熱、引き続き130℃で1時間加熱して重合を行った。重合中に異常は認められず、脱型も容易で、面状態が良好な透明樹脂板を得た。

実施例1～25、および、比較例1～4について、樹脂（成形体）の物性評価を表-1に示す。

表-1 樹脂 (成形体) の物性評価

	表面状態	透明性	耐熱性 T g [°C]	剛性 (曲げ弾性率) [GPa]	耐薬品性				吸水率 [%]	色相 (Y I)		
					アセトン	トルエン	10%- NaOH 水	10%- 硫酸水		加熱前	加熱後	変化率 [%]
実施例 1	○	○	131	3.0	△	○	○	○	-	-	-	-
実施例 2	○	○	141	3.8	○	○	○	○	-	-	-	-
実施例 3	○	○	145	4.1	○	○	○	○	-	-	-	-
実施例 4	○	○	133	3.3	△	○	○	○	-	-	-	-
実施例 5	○	○	140	3.6	○	○	○	○	-	4.22	4.47	+5.92
実施例 6	○	○	142	3.7	○	○	○	○	-	-	-	-
実施例 7	○	○	144	3.8	○	○	○	○	-	-	-	-
実施例 8	○	△	134	3.4	○	○	○	○	-	-	-	-
実施例 9	○	○	137	3.2	○	○	○	○	0.47	-	-	-
実施例 10	○	○	139	3.3	○	○	○	○	0.44	-	-	-
実施例 11	○	○	138	3.2	○	○	○	○	0.47	-	-	-
実施例 12	○	○	139	3.3	○	○	○	○	0.46	-	-	-
実施例 13	○	○	141	3.3	○	○	○	○	0.43	-	-	-
実施例 14	○	○	140	3.3	○	○	○	○	0.49	-	-	-
実施例 15	○	○	145	3.5	○	○	○	○	0.44	-	-	-
実施例 16	○	○	142	3.4	○	○	○	○	0.42	-	-	-

表-1 樹脂 (成形体) の物性評価 (続き)

	表面状態	透明性	耐熱性 T g [°C]	剛性 (曲げ弾性率) [GPa]	耐薬品性			吸水率 [%]	色相 (Y I)		
					アセトン	トルエン	10%- NaOH	10%- 硫酸水	加熱前	加熱後	変化率 [%]
実施例 1 7	○	○	137	3.2	○	○	○	○	-	-	-
実施例 1 8	○	○	135	-	○	○	○	○	3.92	4.08	+4.08
実施例 1 9	○	○	138	-	○	○	○	○	3.93	4.09	+4.07
実施例 2 0	○	○	139	-	○	○	○	○	3.89	4.04	+3.86
実施例 2 1	○	○	141	-	○	○	○	○	3.94	4.10	+4.06
実施例 2 2	○	○	141	-	○	○	○	○	4.29	4.55	+6.06
実施例 2 3	○	○	141	3.3	○	○	○	○	-	-	-
実施例 2 4	○	△	140	3.2	○	○	○	○	-	-	-
実施例 2 5	○	○	144	3.6	○	○	○	○	-	-	-
比較例 1	△	○	112	2.7	×	×	○	○	-	-	-
比較例 2	△	△	133	3.1	△	△	○	○	-	-	-
比較例 3	○	○	108	2.7	×	×	○	○	-	-	-
比較例 4	○	○	107	-	×	×	○	○	3.95	4.17	+5.57

産業上の利用可能性

本発明の架橋性メタクリル樹脂モノマー組成物を硬化してなる樹脂は、PMM A本来の透明性が損なわれず、耐熱性、剛性、低吸水性、および、耐薬品性などが向上した成形体を得られる。

本発明の樹脂成形体は、グレージング材、各種カバー類、看板などの汎用の透明部材としては勿論のこと、耐熱性、剛性、低吸水性、および、耐薬品性などに対する改善要求が強い光学部材にも好適に用いることができる。

例えば、リアプロジェクター用成形部品（拡散型リアプロジェクション・スクリーン、レンチキュラー・スクリーン、球面レンズ型／直交レンチキュラー型レンズアレイ・スクリーン、フレネルレンズ付拡散型／フレネルレンズ付レンチキュラー・スクリーン、リアプロジェクションTV用投射レンズ、リアプロジェクションTV用前面板等）、液晶基板、有機EL基板、タッチパネル基板、液晶用拡散板、液晶用プリズムシート、PDP前面板、液晶パネル保護板等が挙げられる。なお、上記光学系製品（部品）は、耐熱性が特に要求される自動車搭載用の用途において、特に好適である。

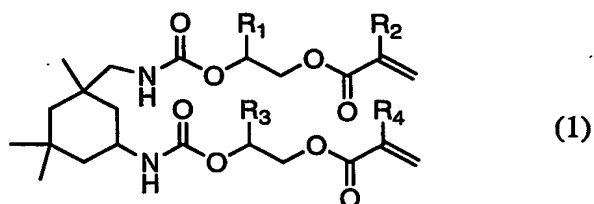
また、本発明の組成物および樹脂は、アクリル系塗料や接着剤の改質にも適用できる。

請求の範囲

1. 少なくとも下記 (A) ~ (C) をいずれも含有するメタクリル樹脂モノマー組成物。

(A) メチルメタクリレート単量体、または／およびそのシラップ

(B) 一般式 (1) で表される化合物



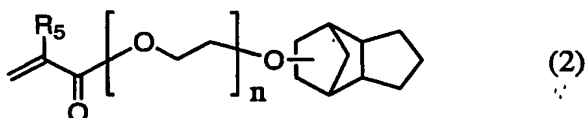
[式中、 R_1 と R_3 、および、 R_2 と R_4 はそれぞれにおいて同時に水素原子または同時にメチル基を表す。]

(C) ラジカル開始剤

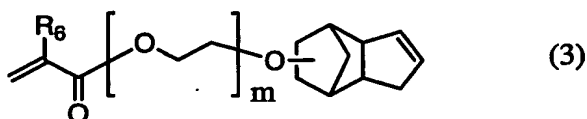
2. 請求の範囲 1 記載の (A) がメチルメタクリレートシラップである請求の範囲 1 記載のメタクリル樹脂モノマー組成物。

3. 請求の範囲 1 または 2 記載の (A) ~ (C) に加え、更に下記 (D) を含有する請求の範囲 1 または 2 記載のメタクリル樹脂モノマー組成物。

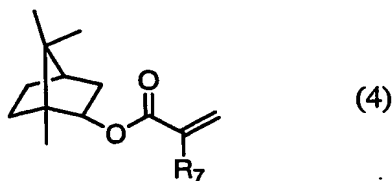
(D) 一般式 (2) ~ (6) および (1) で表される化合物群から選ばれた化合物



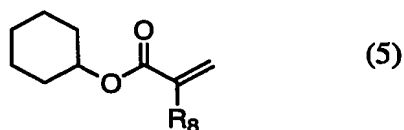
[式中、 R_5 は水素原子またはメチル基を表し、 n は0～3の整数を表す。]



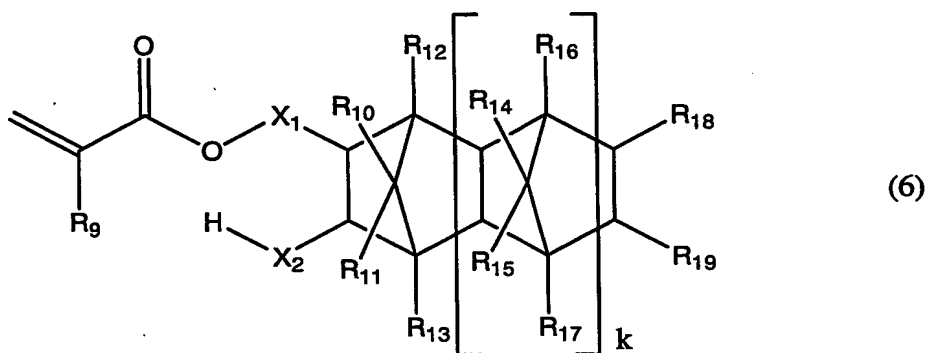
[式中、 R_6 は水素原子またはメチル基を表し、 m は0～3の整数を表す。]



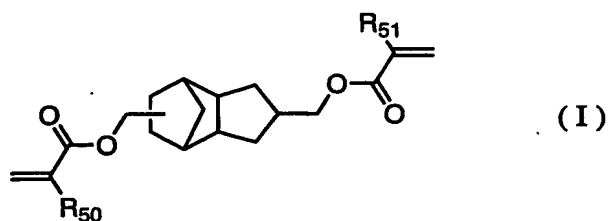
[式中、 R_7 は水素原子またはメチル基を表す。]



[式中、 R_8 は水素原子またはメチル基を表す。]



[式中、 k は1～3の整数であり、 X_1 および X_2 はいずれも直接結合または酸素原子を有していてもよい低級アルキレン基であり、 R_9 は水素原子、メチル基、またはエチル基であり、 $R_{10} \sim R_{19}$ は、それぞれ独立に、水素原子または低級アルキル基を表す。]



[式中、 R_{50} および R_{51} は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表す。]

4. 請求の範囲 1 ～ 3 のいずれかに記載の組成物を重合して得られる樹脂。
5. 請求の範囲 4 記載の樹脂からなる成形体。
6. 請求の範囲 5 記載の成形体からなる透明部材。
7. 請求の範囲 5 記載の透明部材からなる光学部材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008404

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F220/14, C08F220/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F220/14, C08F220/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-220553 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 09 August, 2002 (09.08.02), Par. No. [0045] (Family: none)	1, 4
P, A	JP 2004-75879 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 11 March, 2004 (11.03.04), Claims (Family: none)	1-7
P, A	JP 2003-327629 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 19 November, 2003 (19.11.03), Claims & WO 02/94896 A1 & US 2003-181612 A1	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 August, 2004 (20.08.04)

Date of mailing of the international search report
07 September, 2004 (07.09.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008404

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-227637 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 02 September, 1997 (02.09.97), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 8-146603 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 07 June, 1996 (07.06.96), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 4-285654 A (Kuraray Co., Ltd.), 09 October, 1992 (09.10.92), Full text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl ⁷ C08F220/14, C08F220/36			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl ⁷ C08F220/14, C08F220/36			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
CA (STN), REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP 2002-220553 A(三菱レイヨン株式会社)2002.08.09, 段落【0045】(ファミリーなし)	1, 4	
PA	JP 2004-75879 A(三井化学株式会社)2004.03.11, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7	
PA	JP 2003-327629 A(三井化学株式会社)2003.11.19, 特許請求の範囲 & WO 02/94896 A1 & US 2003-181612 A1	1-7	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 20.08.2004		国際調査報告の発送日 07.9.2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 佐々木 秀次	4 J 8930
		電話番号 03-3581-1101 内線 3455	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-227637 A(三菱レイヨン株式会社)1997. 09. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 8-146603 A(日立化成工業株式会社)1996. 06. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 4-285654 A(株式会社クラレ)1992. 10. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-7